

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月21日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-045740

出 願 人

Applicant(s):

日本ペイント株式会社

2001年 4月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 00-00514  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 C09D 5/16

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 山盛 直樹

【特許出願人】

【識別番号】 000230054

【氏名又は名称】 日本ペイント株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

【識別番号】 100104813

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 信也

【選任した代理人】

【識別番号】 100108431

【弁理士】

【氏名又は名称】 村上 加奈子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003871

【プルーフの要否】 要

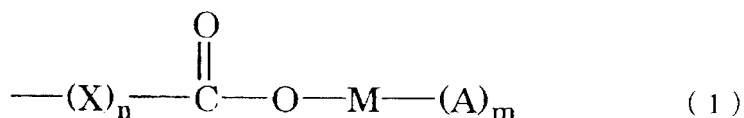
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハイソリッド型防汚塗料

【特許請求の範囲】

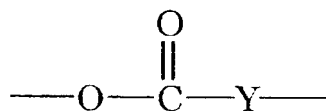
【請求項 1】 アクリル樹脂側鎖に、下記式 (1)

【化 1】



(式中、Xは、

【化 2】



で表される基、nは0又は1、Yは炭化水素、Mは金属、mは(金属Mの価数-1)で表される整数、Aは一塩基酸の有機酸残基を表す。)

で表される基を少なくとも1つ有する金属含有アクリル樹脂のワニスを含む防汚塗料であって、

前記金属含有アクリル樹脂ワニスは、不揮発分が40重量%以上であって25℃における粘度が1.8ポイズ以下であり、

前記防汚塗料は、有機溶剤含量(VOC)が400g/l以下であることを特徴とする防汚塗料。

【請求項 2】 金属Mは、銅又は亜鉛である請求項 1 記載の防汚塗料。

【請求項 3】 金属含有アクリル樹脂は、平均重合度が2.0～6.0である請求項 1 又は 2 記載の防汚塗料。

【請求項 4】 金属含有アクリル樹脂を構成するアクリル樹脂は、酸価が9.0～25.0mg KOH/gであり、ガラス転移温度が5℃以下である請求項 1、2 又は 3 記載の防汚塗料。

【請求項 5】 一塩基酸は、酸価が20.0mg KOH/g未満のものである請求項 1、2、3 又は 4 記載の防汚塗料。

【請求項6】一塩基酸と金属含有アクリル樹脂を構成するアクリル樹脂との固形分に基づく重量比は、0.9/1.1～1.2/0.8である請求項1、2、3、4又は5記載の防汚塗料。

【請求項7】更に、他のバインダー樹脂を、金属含有アクリル樹脂に対する樹脂固形分に基づく重量比〔金属含有アクリル樹脂〕：〔他のバインダー樹脂〕が100：0～30：70で含むものである請求項1、2、3、4、5又は6記載の防汚塗料。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、金属含有アクリル樹脂を含む防汚塗料に関するものであり、更に詳しくは、金属含有アクリル樹脂を含むハイソリッド型防汚塗料に関するものである。

#### 【0002】

#### 【従来の技術】

船舶、その他の水中構造物には、フジツボ、イガイ、藻類等の海洋生物が付着しやすく、それによって、船舶等では効率のよい運行が妨げられ燃料の浪費を招く等の問題が生じる。これら船舶やその他の水中構造物に対する生物の付着を防止するために、通常、その表面に防汚塗料を塗布することが行われている。従来から使用されている代表的な防汚塗料には、海水に不溶性のビニル系樹脂やアルキド樹脂等にロシンを配合したマトリックス型防汚塗料がある。しかし、この塗料は海水中にロシンと共に防汚剤が溶出するので、長期間安定した防汚性が期待できず、また、塗膜に残った不溶解性樹脂部分がスケルトン構造を形成するので、特に船舶に適用した場合、海水と塗布面の抵抗が増大し、速度低下等を招くという欠点を有している。

#### 【0003】

近年、防汚塗料のうちでも、長期にわたって防汚性が発揮できる等の優れた利点から加水分解型防汚塗料が広く用いられており、その一つとして金属含有樹脂組成物を含む塗料が開発されてきた。本出願人の特開昭63-111111号公報

、特開昭63-128008号公報、特開昭63-128084号公報及び特開平08-73536号公報等には、ペンダント酸基が一塩基有機酸と共に金属原子と塩を形成している金属含有樹脂とその製法とが開示されている。この樹脂を防汚塗料に使用すると、樹脂が海水中で徐々に加水分解され、防汚性のある金属イオンを放出し、同時に樹脂自身が水溶化して徐々に溶けだし、自己研磨型効果を発揮する。

#### 【0004】

ところで、塗料として一般的に使用されてきた溶剤型塗料は、多量の有機溶剤を大気中に揮散させることから環境を汚染するとして、世界的に規制が行われており、環境対応型塗料として、ハイソリッド型塗料、水性型塗料、粉体塗料等が開発されている。しかしながら、上述した防汚塗料においては、有機溶剤の含有量を減少させ、かつ、防汚性と塗膜性能とを高度に両立させた塗料は存在しなかった。

#### 【0005】

##### 【本発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、防汚性と塗膜性能とに優れ、かつ、環境面及び省資源化の要請に沿うハイソリッド型防汚塗料を提供することにある。

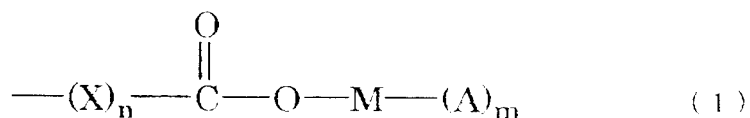
#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、アクリル樹脂側鎖に、下記式(1)

#### 【0007】

##### 【化3】

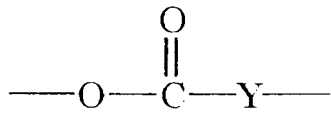


#### 【0008】

(式中、Xは、

#### 【0009】

【化 4】



【0 0 1 0】

で表される基、 $n$  は 0 又は 1、 $Y$  は炭化水素、 $M$  は金属、 $m$  は金属  $M$  の価数 - 1 で表される整数、 $A$  は一塩基酸の有機酸残基を表す。) で表される基を少なくとも 1 つ有する金属含有アクリル樹脂のワニスを含む防汚塗料であって、上記金属含有アクリル樹脂ワニスは、不揮発分が 4 0 重量%以上であって 2 5℃における粘度が 1 8 ポイズ以下であり、上記防汚塗料は、有機溶剤含量 (VOC) が 4 0 0 g / l 以下であることを特徴とする防汚塗料である。

以下、本発明を詳細に説明する。

【0 0 1 1】

本発明の防汚塗料は、有機溶剤含量 (VOC) が 4 0 0 g / l 以下である。4 0 0 g / l を超えると、有機溶剤含量が規制されているハイソリッド型塗料の範疇に入らない場合があり、また、環境面において悪影響を及ぼすおそれがある。好ましくは、3 5 0 g / l 以下である。

【0 0 1 2】

本発明の防汚塗料は、金属含有アクリル樹脂ワニスを含むものである。

本発明においては、防汚塗料の有機溶剤含量を 4 0 0 g / l 以下とするために、上記金属含有アクリル樹脂ワニスとして、不揮発分が 4 0 重量%以上であって 2 5℃における粘度が 1 8 ポイズ以下であるものを使用する必要がある。不揮発分が 4 0 重量%未満であると、得られる防汚塗料をハイソリッド型とすることができない。また、不揮発分が 4 0 重量%以上である場合に 2 5℃における粘度が 1 8 ポイズを超えると、ハンドリング性や作業性に劣るほか、粘度が高くなりすぎることから防汚塗料の調製の際に有機溶剤で希釈する必要が生じ、ハイソリッド型塗料を得ることができない。

【0 0 1 3】

上記金属含有アクリル樹脂ワニスは、中に含まれる金属含有アクリル樹脂は、アクリル

ル樹脂側鎖に、上記式(1)で表される基を少なくとも1つ有するものである。

#### 【0014】

上記金属含有アクリル樹脂は、例えば、下記のいずれかの方法により容易に製造することができる。即ち、(1)不飽和有機酸単量体及びその他の不飽和単量体を重合し、得られるアクリル樹脂と金属化合物及び一塩基酸とを反応させるか、若しくは、上記得られるアクリル樹脂と一塩基酸の金属塩とを反応させる方法、又は、(2)不飽和有機酸単量体と金属化合物及び一塩基酸とを反応させるか、若しくは、不飽和有機酸単量体と一塩基酸の金属塩とを反応させ、得られる金属含有不飽和単量体及びその他の不飽和単量体を重合する方法等を挙げることができる。上記一塩基酸の金属塩の導入率や得られる金属含有アクリル樹脂の収率等の面から、不飽和有機酸単量体及びその他の不飽和単量体を重合してアクリル樹脂を得た後に、このアクリル樹脂と金属化合物及び一塩基酸とを反応させるか、若しくは、このアクリル樹脂と一塩基酸の金属塩とを反応させる、上記(1)の方法が好ましい。

また、特開昭63-128008号公報記載のように、上記一塩基酸の沸点よりも20℃以上低くかつ沸点100～240℃の低沸点有機塩基酸の金属塩を上記金属化合物として使用し、この低沸点有機塩基酸の金属塩、上記アクリル樹脂及び上記一塩基酸とを加熱反応させ、低沸点有機塩基酸を系外に除去することにより製造することも可能である。

#### 【0015】

上記式(1)におけるYとしては、炭化水素であれば特に限定されず、例えば、不飽和有機酸単量体にフタル酸、コハク酸、マレイン酸等の二塩基酸を付加した場合における残基を挙げることができる。即ち、 $n=1$ である金属含有アクリル樹脂は、不飽和一塩基酸ヒドロキシアルキルエステルに上記二塩基酸を付加し、これを共重合して樹脂を得ることにより上記Yを含むXを導入することかでき、又は、樹脂を製造する際に又は製造した後に上記二塩基酸を存在させて導入することにより得ることができる。

#### 【0016】

上記不飽和有機酸単量体としては、尚ルが上記基を1つ以上有するものが挙げ



られ、例えば、(メタ)アクリル酸等の不飽和一塩基酸；マレイン酸及びこのモノアルキルエステル、イタコン酸及びこのモノアルキルエステル等の不飽和二塩基酸及びこのモノアルキルエステル；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルのマレイン酸付加物、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルのフタル酸付加物、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルのコハク酸付加物等の不飽和一塩基酸ヒドロキシアルキルエステルの二塩基酸付加物が挙げられる。なお、本明細書中において、(メタ)アクリル酸とは、メタクリル酸及びアクリル酸を意味するものである。

#### 【0017】

上記その他の不飽和単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸エステルとして、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸i-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸i-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等のエステル部の炭素数が1~20の(メタ)アクリル酸アルキルエステル；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル等のエステル部の炭素数が1~20の水酸基含有(メタ)アクリル酸アルキルエステル；(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸環状炭化水素エステル；(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、重合度2~10のポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸ポリアルキレングリコールエステル；及び、炭素数1~3のアルコキシアルキル(メタ)アクリレート等のほか、(メタ)アクリルアミド；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニルトルエン、アクリロニトリル等のビニル化合物；並びに、クロトン酸エステル類；マレイン酸ジエステル類、イタコン酸ジエステル類等の不飽和二塩基酸のジエステルをあげることかできる。上記アクリル酸エステル類のエステル部分は炭素数1~8のアルキル基が好ましく、炭素数1~6のアルキル基がより好ましい。好ましくは(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸i-ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルである。

上記不飽和有機酸単量体及び上記その他の不飽和単量体は、それぞれ単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0018】

上記金属含有アクリル樹脂を構成するアクリル樹脂、即ち、上記不飽和有機酸単量体及び上記その他の不飽和単量体を重合して得られるアクリル樹脂は、酸価が90～250mg KOH/gであることが好ましい。90mg KOH/g未満であると、側鎖に結合させる金属塩の量が少なくなり、防汚性に劣ることがあり、250mg KOH/gを超えると、溶出速度が速すぎて長期にわたり防汚効果が維持できないほか、得られる金属含有アクリル樹脂ワニスの粘度が上がり、ハイソリッド型防汚塗料とすることができない場合がある。

#### 【0019】

上記金属含有アクリル樹脂を構成するアクリル樹脂は、ガラス転移温度が5℃以下であることが好ましい。5℃を超えると、得られる金属含有アクリル樹脂ワニスの粘度が上がり、ハイソリッド型防汚塗料とすることができない場合がある。上記酸価及び上記ガラス転移温度は、いずれも設計値であり、単量体組成から求めることができる。

#### 【0020】

上記不飽和有機酸単量体及び上記その他の不飽和単量体の種類及び配合比率については、これらの単量体から得られるアクリル樹脂の酸価及びガラス転移温度が上記範囲となるように選択することができる。好ましくは、不飽和有機酸単量体及びその他の不飽和単量体として、アクリル酸又はその誘導体を主成分として使用する場合である。上記主成分とは、不飽和有機酸単量体及びその他の不飽和単量体の合計量に対して60重量%以上、好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上の割合でアクリル酸又はその誘導体を使用することを意味する。

#### 【0021】

上記金属化合物としては特に限定されず、例えば、金属酸化物、水酸化物、塩化物、硫化物、塩基性炭酸塩、上記低沸点有機生炭酸の金属塩等を挙げることができ、上記金属化合物は、単独で使用するもよく、2種以上を併用してもよい。

上記金属化合物中の金属としては、長期周期律表中3A～7A，8，1B～7B族元素から選ぶことができる。なかでも、2価金属が好ましく、より好ましくは銅、亜鉛である。

上記金属は、上記アクリル樹脂固形分中、0.3～2.0重量%含有されていることが好ましい。0.3重量%未満では、金属塩の部分が加水分解しても樹脂中の溶出が極めて遅く、2.0重量%を超えると、溶出速度が速すぎて、何れも好ましくない。より好ましくは、0.5～1.5重量%である。

#### 【0022】

上記一塩基酸としては、嵩高い一塩基酸が好ましく、酸価が200mg KOH/g未満、更に190mg KOH/g以下であるものが好ましい。200mg KOH/g以上であると、ハイソリッド型防汚塗料を得ることができない場合がある。

#### 【0023】

上記一塩基酸としては、酸価が200mg KOH/g未満であれば特に限定されないが、長期防汚性及び塗膜の耐クラック性の観点から、一塩基環状有機酸が好ましい。上記一塩基環状有機酸としては特に限定されず、例えば、ナフテン酸等のシクロアルキル基を有するものがある。更に、三環式樹脂酸等の樹脂酸及びこれらの塩が好ましく、このような三環式樹脂酸としては特に限定されず、例えば、ジテルペン系炭化水素骨格を有する一塩基酸等を挙げることができ、このようなものとしては、例えば、アビエタン、ビマラン、イソビマラン、ラブダン各骨格を有する化合物があり、例えば、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、水添アビエチン酸、ハラストリン酸、ヒマル酸、イソヒマル酸、レボヒマル酸、デキストロヒマル酸、サンダラコヒマル酸等を挙げることができる。これらのうち、加水分解が適度に行われるので長期防汚性に優れるほか、塗膜の耐クラック性、人手容易性にも優れることから、アビエチン酸、水添アビエチン酸及びこれらの塩が好ましい。

#### 【0024】

上記一塩基環状有機酸としては、高純度に精製されたものである必要はなく、例えば、松脂、松脂樹脂酸等を使用することもでき、高純度のものを用いても、例え

ば、ロジン類、水添ロジン類、部分ロジン類、不均化ロジン類等を挙げることができる。ここでいうロジン類とは、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等である。ロジン類、水添ロジン類、部分ロジン類及び不均化ロジン類は、廉価で入手しやすく、取り扱い性に優れ、長期防汚性を発揮する点で好ましい。

上記一塩基酸は、単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

#### 【0025】

上記一塩基酸の金属塩としては、上記金属化合物と上記一塩基酸とを予め反応させることによって得られるものを挙げることができる。

上記金属含有アクリル樹脂を製造する際に行う反応は、従来公知の方法により行うことができるが、加熱・攪拌等は金属塩の分解温度以下で行うことが望ましい。

#### 【0026】

上記一塩基酸と、金属含有アクリル樹脂を構成するアクリル樹脂、即ち、不飽和有機酸単量体及びその他の不飽和単量体を重合して得られるアクリル樹脂との固形分に基づく重量比は、 $0.9/1.1 \sim 1.2/0.8$ であることが好ましい。上記一塩基酸の配合量が上記範囲より少ないと、樹脂間で金属エステル結合が生じ、粘度上昇やゲル化を引き起こす可能性があり、上記範囲より多すぎても、効果としては変わらず、不経済である。

#### 【0027】

なお、上記金属含有アクリル樹脂の製造方法のうち、上記方法（２）の場合において、アクリル樹脂の固形分に基づく重量とは、アクリル樹脂を構成する不飽和有機酸単量体及びその他の不飽和単量体の合計重量を意味するものである。

#### 【0028】

上記金属含有アクリル樹脂は、平均重合度が $20 \sim 60$ であることが好ましい。 $20$ 未満であると、造膜性が不十分で、クラック、剥離等を生じる場合があり、 $60$ を超えると、ワニス粘度が上がり、ハイソリッド型防汚塗料を得ることができない場合がある。

上記平均重合度は、ゲルパーミエーションゲルマトグラフィーによるポリスチレン換算により得られる数平均分子量から、ポリスチレンの重合度を基として求

めることができる。

#### 【0029】

このようにして得た金属含有アクリル樹脂は、防汚剤を含む慣用の添加剤を添加して防汚塗料に調製することができる。この防汚塗料は自己研磨性を有する加水分解型防汚塗料である。

#### 【0030】

本発明の防汚塗料には、塗膜の物性や塗膜の消耗速度を調整するために、上記金属含有アクリル樹脂のほかに他のバインダー樹脂を含むことができる。上記他のバインダー樹脂は、金属含有アクリル樹脂に対する樹脂固形分に基づく重量比〔金属含有アクリル樹脂〕：〔他のバインダー樹脂〕が100：0～30：70で含むことが好ましい。上記他のバインダー樹脂の割合が上記範囲を超えると、優れた長期防汚性と塗膜の耐クラック性の両立が保てず好ましくない。

#### 【0031】

上記他のバインダー樹脂としては、例えば、塩素化パラフィン、ポリビニルエーテル、ポリプロピレンセバケート、部分水添ターフェニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ（メタ）アクリル酸アルキルエステル、ポリエーテルポリオール、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル、シリコンオイル、ワックス、ワセリン、流動パラフィン、ロジン、水添ロジン、ナフテン酸、脂肪酸及びこれらの2価金属塩等を挙げることができる。

#### 【0032】

上記他のバインダー樹脂は、ハイソリッド型防汚塗料を容易に得ることができる点から、溶剤を含まない、固形分が100重量%のものが好ましい。

上記他のバインダー樹脂が溶剤を含むものである場合は、平均重合度が60以下であることが好ましい。60を超えると、ハイソリッド型防汚塗料を得ることができない場合がある。

#### 【0033】

上記防汚塗料には、上記金属含有アクリル樹脂に加え、例えば、防汚剤、可塑剤、顔料、溶剤等の慣用の添加剤を添加することができる。

上記防汚剤としては、公知のものを使用することができ、例えば無機化合物、有

属を含む有機化合物、金属を含まない有機化合物を使用することができ、例えば、亜酸化銅、マンガンニズエチレンビスジチオカーバメート、ジメチルカーバメート、2-メチルチオ-4-メチルチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン、2, 4, 6-テトラクロロイソフタロニトリル、N, N-ジメチルジクロロフェニル尿素、ジメチルエチレンビスジチオカーバメート、ロダン銅、4, 5, -ジクロロ-2-n-オクチル-3 (2H) イソチアゾロン、N-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、N, N'-ジメチル-N'-フェニル-(N-フルオロジクロロメチルチオ)スルファミド、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩及び銅塩、テトラメチルチウラムジサルファイド、2, 4, 6-トリクロロフェニルマレイミド、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン、3-ヨード-2-プロピルブチルカーバメート、ジヨードメチルパラトリスルホン、フェニル(ビスピリシル)ビスマスジクロライド、2-(4-チアゾリル)-ベンズイミダゾール、トリフェニルボロンピリジン塩を挙げることができる。上記防汚剤は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0034】

上記防汚剤の使用量は、塗料固形分中、0.1～80重量%が好ましい。0.1重量%未満では防汚効果を期待することができず、80重量%を越えると塗膜にクラック、剥離等の欠陥が生じることがある。好ましくは1～60重量%である。

#### 【0035】

上記可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジメチルフタレート、シシクロハキシルフタレート等のフタル酸エステル系可塑剤；アジピン酸イソブチル、セバシン酸ジブチル等の脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールアルキルエステル等のグリコールエステル系可塑剤；トリクレンジリン酸、トリクロロエチルリン酸等のリン酸エステル系可塑剤；エポキシ大豆油、エポキシスサマリン酸オクチル等のエポキシ系可塑剤；ジオクチルすばらワリレート、ジブチルスズワリレート等の有機すばら系可塑剤；トリメチルリン酸、トリブチルリン酸、トリセチルリン酸等を挙げることができる。

きる。

【0036】

上記顔料としては、例えば、沈降性バリウム、タルク、クレー、白亜、シリカホワイト、アルミナホワイト、ベントナイト等の体質顔料；酸化チタン、酸化ジルコン、塩基性硫酸鉛、酸化すず、カーボンブラック、黒鉛、ベンガラ、クロムイエロー、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー、キナクリドン等の着色顔料等を挙げることができる。

【0037】

上記溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シクロペンタン、オクタン、ヘプタン、シクロヘキサン、ホワイトスピリット等の炭化水素類；ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類；酢酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ベンジル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエステル類；エチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；n-ブタノール、プロピルアルコール等のアルコールを挙げることができる。

【0038】

上記のほか、その他の添加剤としては特に限定されず、例えば、フタル酸モノブチル、コハク酸モノオクチル等の一塩基酸、樟脳、ひまし油等；水結合剤、タレ止め剤；色分かれ防止剤；沈降防止剤；消泡剤等を挙げることができる。

【0039】

本発明の防汚塗料は、例えば、上記金属含有アクリル樹脂ワニスに、防汚剤、可塑剤、塗膜消耗調整剤、顔料、溶剤等の慣用の添加剤を添加し、ボールミル、バブルミル、ローミル、サンドグラインドミル等の混合機を用いて混合することにより、調製することができる。

上記防汚塗料は、常法に従って被塗物の表面に塗布した後、常温下又は加熱下で溶剤を揮散除去することによって乾燥塗膜を形成することができる。

## 【0040】

本発明の防汚塗料は、上述のように、不揮発分が40重量%以上であって25℃における粘度が18ポイズ以下である金属含有アクリル樹脂ワニスを含み、有機溶剤含量(VOC)が400g/l以下である。このようなハイソリッド型防汚塗料は、例えば、(1)金属含有アクリル樹脂の平均重合度を20～60とする、(2)金属含有アクリル樹脂を構成するアクリル樹脂の酸価を90～250mg KOH/gとし、ガラス転移温度を5℃以下とする、(3)一塩基酸の酸価を200mg KOH/g未満とする、ことの少なくとも1つによって得ることができる。本発明の防汚塗料は、環境フレンドリーなハイソリッド型塗料であり、また、長期防汚性、その他の塗膜物性にも優れたものである。

## 【0041】

従って、本発明の防汚塗料は、ハイソリッド型防汚塗料の開発への要望が強く、かつ、塗膜物性及び防汚性の両立を必要とされる船舶、水中構造物に好適に使用することができる。なお、本発明の防汚塗料を漁網用として使用することも可能であるが、漁網は、防汚塗料を塗布する際は浸漬による処理がなされているために、環境面への配慮や塗膜物性の点において、上記船舶や水中構造物とはニーズが異なるものである。

## 【0042】

## 【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。部は重量部を表す。

## 製造例1 アクリル樹脂ワニス1の調製

攪拌機、窒素導入管及び冷却管を備えたセパラブルフラスコにキシレン70g、メチルイソブチルケトン20gを仕込み120℃に保った。ここにアクリル酸n-ブチル12.5g、アクリル酸エチル68.2g、アクリル酸19.3g、n-ブチルパーオキシド-エチルヘキサノエート2.5gを3時間で滴下し、30分間保温後キシレン10g、n-ブチルパーオキシド-エチルヘキサノエート0.5gを30分で滴下しその後90分保温し、不揮発分濃度50、18.5%のワニス1(数平均分子量 $M_n=3000$ 、平均重合度は55)；固相分(ワニス1)を100%



℃；固形分酸価＝150mg KOH/g)を得た。

#### 【0043】

#### 製造例2 アクリル樹脂ワニス2の調製

攪拌機、窒素導入管及び冷却管を備えたセパラブルフラスコにキシレン70g、  
n-ブタノール20gを仕込み120℃に保った。ここにアクリル酸シクロヘキシル12g、アクリル酸エチル58g、アクリル酸26g、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコールエステル(NKエステルM-90G、新中村化学社製)4g、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル3.5gを3時間で滴下し、30分間保温後キシレン10g、1-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート0.3gを30分で滴下しその後40分保温し、不揮発分濃度50.3wt%のワニス2(数平均分子量 $M_n=3000$ 〔平均重合度30〕；固形分Tg=-24℃；固形分酸価＝200mg KOH/g)を得た。

#### 【0044】

#### 製造例3 アクリル樹脂ワニス3の調製

攪拌機、窒素導入管及び冷却管を備えたセパラブルフラスコにキシレン75g、  
n-ブタノール15gを仕込み115℃に保った。ここにアクリル酸エチル49.4g、アクリル酸28.3g、アクリル酸メトキシエチル8.2g、アクリル酸シクロヘキシル14.1g、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル2.5gを3時間で滴下し、30分間保温後キシレン10g、1-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート0.3gを30分で滴下しその後30分保温し、不揮発分濃度49.7wt%のワニス3(数平均分子量 $M_n=4500$ 〔平均重合度45〕；固形分Tg=-18℃；固形分酸価＝220mg KOH/g)を得た。

#### 【0045】

#### 製造例4 アクリル樹脂ワニス4の調製

攪拌機、窒素導入管及び冷却管を備えたセパラブルフラスコにキシレン75g、  
n-ブタノール15gを仕込み115℃に保った。ここにメタアクリル酸メチル15g、アクリル酸28g、アクリル酸エチル37g、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル2.5gを3時間で滴下し、30分間保温後キシレン10g、1-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート0.3gを30分で滴下しその後

3 0 分保温し、不揮発分濃度 4 9 . 8 w t % のワニス 4 (数平均分子量  $M_n = 4700$  [平均重合度 4 7] ; 固形分 T g = + 4 0 °C ; 固形分酸価 = 2 2 0 m g K O H / g ) を得た。

## 【 0 0 4 6 】

## 製造例 5 アクリル樹脂ワニス 5 の調製

攪拌機、窒素導入管及び冷却管を備えたセパラブルフラスコにキシレン 5 0 g、*n*-ブタノール 1 5 g を仕込み 9 5 °C に保った。ここにアクリル酸ブチル 3 5 g、アクリル酸 2 8 g、アクリル酸エチル 3 7 g、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル 1 . 2 g を 3 時間で滴下し、3 0 分間保温後キシレン 1 0 g、*t*-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート 0 . 3 g を 3 0 分で滴下しその後 9 0 分保温し、その後キシレン 2 5 g を加えた。不揮発分濃度 4 9 . 8 w t % のワニス 5 (数平均分子量  $M_n = 11000$  [平均重合度 1 1 0] ; 固形分 T g = - 1 4 °C ; 固形分酸価 = 2 2 0 m g K O H / g ) を得た。

## 【 0 0 4 7 】

## 製造例 6 金属含有アクリル樹脂ワニス 6 の調製

攪拌機、窒素導入管、デカンター及び冷却管を備えたセパラブルフラスコに、製造例 1 で得られたワニス 1 を 1 0 0 g、WW ロジン (酸価 1 6 0 m g K O H / g ) 4 7 g、酢酸銅 1 水和塩 2 6 . 6 g、キシレン 1 2 0 g を加えリフックス温度まで上げ、流出する酢酸、水、溶剤の混合溶剤を除去し、同量のキシレンを補充しながら反応を 8 時間行い更に溶剤を 1 0 0 g 留去させ、その後 *n*-ブタノール 1 0 g とキシレンを加え不揮発分濃度が 5 0 w t % になるように調整した。2 5 °C における粘度は 1 2 ポイズであった。これをワニス 6 とする。

## 【 0 0 4 8 】

## 製造例 7 金属含有アクリル樹脂ワニス 7 の調製

ワニス 1 の代わりに製造例 2 で得られたワニス 2 を 1 0 0 g、WW ロジンの代わりに水添ロジン (酸価 1 6 0 m g K O H / g ) 6 2 g、酢酸銅 1 水和塩 3 6 g を用いた他は製造例 6 と同様に行いワニス 7 を得た。2 5 °C における粘度は 1 5 ポイズであった。

## 【 0 0 4 9 】

## 製造例 8 金属含有アクリル樹脂ワニス 8 の調製

ワニス 2 の代わりに製造例 3 で得られたワニス 3 を 1 0 0 g、WWロジンの代わりに水添ロジン 3 8 g 及び大和油脂工業社製 N A - 1 6 5 (ナフテン酸; 酸価 1 6 5 m g K O H / g) を 3 0 g、酢酸銅の代わりに酢酸亜鉛 1 水和物 3 7 g を用いた他は製造例 6 と同様に行いワニス 8 を得た。2 5 ℃における粘度は 1 7 ポイズであった。

【0 0 5 0】

## 製造例 9 金属含有アクリル樹脂ワニス 9 の調製

ワニス 1 の代わりに製造例 4 で得られたワニス 4 を 1 0 0 g、WWロジン 6 8 g、大和油脂工業社製 N A - 2 0 0 (酸価 2 0 0 m g K O H / g) を 5 g、酢酸銅 1 水和物 3 9 g を用いる他は製造例 6 と同様に行い、不揮発分濃度が 4 0 w t % になるように調整して、ワニス 9 を得た。2 5 ℃における粘度は 2 4 ポイズであった。

【0 0 5 1】

## 製造例 1 0 金属含有アクリル樹脂ワニス 1 0 の調製

ワニス 1 の代わりに製造例 5 で得られたワニス 5 を 1 0 0 g、大和油脂工業社製 N A - 2 0 0 を 6 5 g、酢酸銅 1 水和物 3 9 g を用いた他は製造例 6 と同様に行い、不揮発分濃度が 4 0 w t % になるように調整して、ワニス 1 0 を得た。2 5 ℃における粘度は 2 6 ポイズであった。

【0 0 5 2】

## 製造例 1 1 金属含有アクリル樹脂ワニス 1 1 の調製

WWロジンの代わりにパーサテイク酸 (酸価 3 2 0 m g K O H / g) 2 4 g を用いる他は製造例 6 と同様に行い、不揮発分濃度が 4 0 w t % になるように調整して、ワニス 1 1 を得た。2 5 ℃における粘度は 3 0 ポイズであった。

【0 0 5 3】

## 実施例 1 ～ 6、比較例 1 ～ 3

製造例 1 ～ 1 1 で得られたワニス 6 ～ 1 1 及び表 1 で示すその他の成分を使用して、高速ミキサーにて混合することによって、塗料を調製した。なお、塗料の粘度はスティーヴンズ粘度計 (S V C) を用いて 2 5 ℃において測定するものとし、ギヤレ

ンを加えて調整した。なお、塗料の粘度は100KU以下であれば塗装可能であるが、より塗装に適した範囲である80～90KUとした。得られた塗料中の溶剂量及び比重とからVOCを求めた。結果を表1に示した。

【0054】

【表1】

	実施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
ワニス6	50					40			
ワニス7		55			46				
ワニス8			60	50					
ワニス9							40		
ワニス10								36	
ワニス11									40
亜酸化銅	39	35	22		32	34	25		35
亜鉛華				25		3	3	30	
トリフェニルボロン			7	6					
ジंकピリチオン	5		4	6		3	5	5	5
銅ピリチオン		3			4				
ロジン					10			4	
水添ロジン				5		10			
コロイダルシリカ	2	2	2	2	2	2	2	2	2
酸化チタン			2	2		2		3	
シアニンブルー			3	4				4	
ベンガラ	4	3			4	3	5		4
塩素化パラフィン		2			2	3			
キシレン							20	16	14
	100	100	100	100	100	100	100	100	100
比重	1.4	1.2	1.2	1.2	1.3	1.3	1.4	1.3	1.4
溶剂量	25	27.5	30	25	23	20	44	39	38
VOC	350	330	360	300	299	260	616	489	532
粘度(KU)	80	85	85	80	90	90	90	85	90

【0055】

実施例1～6で得られた塗料を用いて、下記評価方法に従って、塗膜状態及び長期防汚性を評価した。

(評価)

#### 塗膜状態

上記塗料組成物を、予め防錆塗料を塗布してあるブラスト板に乾燥膜厚 3 0 0  $\mu$ m になるように塗布し、2 昼夜室内に放置し乾燥させて試験板を得た。上記試験板を直径 7 5 0 m m 長さ 1 2 0 0 m m の円筒側面に取り付け、海水中で周速 1 5 ノットで 6 ヶ月間連続回転させた。6 ヶ月経過後の試験板の塗膜状態を目視で観察し塗膜状態を評価したところ、クラック等の発生もなく良好であった。

【0 0 5 6】

#### 長期防汚性

上記により塗膜状態を観察した後の試験板を岡山県玉野市にある日本ペイント社臨海研究所設置の実験用筏で生物付着試験を行い防汚性を評価した。筏浸漬開始から 2 4 カ月の間、付着性生物の塗膜面積に占める割合は 0 % であり、良好な防汚性を示した。

【0 0 5 7】

実施例 1 ～ 6 においては、V O C 4 0 0 g / l 以下のハイソリッド型防汚塗料を得ることができ、また、長期防汚性及び優れた塗膜状態を示した。

比較例 1 の塗料は、アクリル樹脂の T g が高いため、金属含有アクリル樹脂ワニスの粘度が高くなり、防汚塗料をハイソリッド型とすることはできなかった。比較例 2 の塗料は、樹脂の平均重合度が高いため、金属含有アクリル樹脂ワニスの粘度が高くなり、防汚塗料をハイソリッド型とすることはできなかった。比較例 3 の塗料は、一塩基酸の酸価が高いパーサティック酸を使用したので、金属含有アクリル樹脂ワニスの粘度が高くなり、防汚塗料をハイソリッド型とすることはできなかった。

【0 0 5 8】

#### 【発明の効果】

本発明の防汚塗料は、ハイソリッド型のものであるため、環境フレンドリーであり、かつ、長期防汚性及び塗膜物性に優れている。従って、船舶、水中構造物に好適に使用することができる。

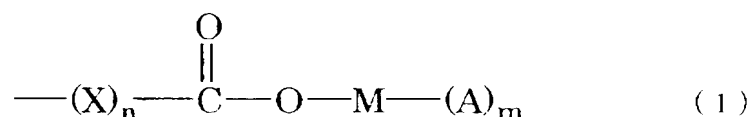
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 防汚性と塗膜性能とに優れ、かつ、環境面及び省資源化の要請に沿うハイソリッド型防汚塗料を提供する。

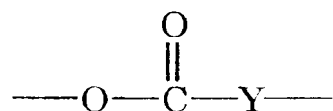
【解決手段】 アクリル樹脂側鎖に、下記式（１）

【化１】



（式中、Xは、

【化２】



で表される基、nは0又は1、Yは炭化水素、Mは金属、mは金属Mの価数－1で表される整数、Aは一塩基酸の有機酸残基を表す。）で表される基を少なくとも1つ有する金属含有アクリル樹脂のワニスを含む防汚塗料であって、上記金属含有アクリル樹脂ワニスは、不揮発分が40重量%以上であって25℃における粘度が1.8ポイズ以下であり、上記防汚塗料は、有機溶剤含量（VOC）が400g／l以下であることを特徴とする防汚塗料。

【選択図】 なし

特 2 0 0 1 - 0 4 5 7 4 0

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 1 - 0 4 5 7 4 0
受付番号	5 0 1 0 0 2 4 4 1 7 2
書類名	特許願
担当官	第六担当 上 席 0 0 9 5
作成日	平成 1 3 年 2 月 2 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成13年 2月21日

受理日

平成13年 2月21日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 2 3 0 0 5 4 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 6 日

[ 変更理由 ] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区大淀北 2 丁目 1 番 2 号

氏 名 日本ペイント株式会社